

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-123115  
(P2001-123115A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 183/02		C 0 9 D 183/02	
B 3 2 B 27/00	1 0 1	B 3 2 B 27/00	1 0 1
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z
183/04		183/04	
183/14		183/14	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-238064 (P2000-238064)

(22) 出願日 平成12年8月7日 (2000.8.7)

(31) 優先権主張番号 特願平11-229842

(32) 優先日 平成11年8月16日 (1999.8.16)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003986

日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72) 発明者 鈴木 啓太郎

千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学工業株式会社袖ヶ浦工場内

(72) 発明者 小山 欣也

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 飯島 根子

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 コーティング組成物及び光学部材

(57) 【要約】

【課題】 形成した被覆物が耐温水性に優れ、更にこの被覆物上に無機酸化物の蒸着膜 (反射防止膜など) を施した場合でも被覆物の耐候性、耐光性が低下しないコーティング組成物及び光学部材を提供する。

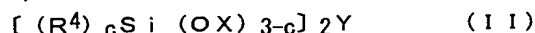
【解決手段】 (A) 成分: ケイ素含有物質、及び (B) 成分: 2~60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子 (a) を核として、その表面を酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物 (b) で被覆して得られた粒子 (c) を含有し、且つ2~100nmの一次粒子径を有する変性金属酸化物コロイド粒子、を含有するコーティング組成物である。光学基材表面に上記のコーティング組成物より形成される硬化膜を有する光学部材である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記 (A) 成分及び (B) 成分：



(但し、 $R^1$ 及び $R^3$ は、それぞれアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つ $Si-C$ 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 $R^2$ は炭素数1～8のアルキル基、アルコキシアルキル基、又はアシル基であり、 $a$ 及び $b$ はそれぞれ0、1、又は2の整数であり、 $a+b$ は0、1、又は2の整数である。) 及び、一般式 (I)



(但し、 $R^4$ は炭素数1～5のアルキル基を示し、 $X$ は炭素数1～4のアルキル基又はアシル基を示し、 $Y$ はメチレン基又は炭素数2～20のアルキレン基を示し、 $c$ は0又は1の整数である。) で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質、

(B) 成分：2～60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子 (a) を核として、その表面を酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物 (b) で被覆して得られた粒子 (c) を含有し、且つ2～100nmの一次粒子径を有する変性金属酸化物コロイド粒子、を含有するコーティング組成物。

【請求項2】 (A) 成分が、一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物、及びその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質である請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項3】 (B) 成分の核に用いられる金属酸化物が、Ti、Fe、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Pb、Bi及びCeから成る群から選ばれた1種又は2種以上の金属の酸化物である請求項1又は2に記載のコーティング組成物。

【請求項4】 (B) 成分の被覆物 (b) に用いられる酸性酸化物が、酸化アンチモンである請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載のコーティング組成物。

【請求項5】 (B) 成分の被覆物 (b) がアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドである請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載のコーティング組成物。

【請求項6】 (B) 成分の被覆物 (b) がアルキルアミンからなるアルカリ成分と、0.02～4.00のM/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>モル比 (但しMはアミン分子を示す。) を有する請求項5に記載のコーティング組成物。

【請求項7】 (B) 成分の被覆物 (b) に更にアルキルアミン含有シリカを加えた請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載のコーティング組成物。

【請求項8】 金属塩、金属アルコキシド及び金属キレート化合物から成る群から選ばれる1種以上の硬化触媒

(A) 成分：一般式 (I)

(I)

を含有している請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載のコーティング組成物。

【請求項9】 光学基材表面に請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載のコーティング組成物より形成される硬化膜を有する光学部材。

【請求項10】 請求項9に記載の光学部材の表面に、さらに反射防止膜を施したことを特徴とする光学部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、形成した被覆物が耐温水性に優れ、更にこの被覆物上に無機酸化物の蒸着膜 (反射防止膜など) を施した場合でも被覆物の耐候性、耐光性が低下しないコーティング組成物及び光学部材に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック成形物は、軽量、易加工性、耐衝撃性等の長所を生かして多量に使用されているが、反面、硬度が不十分で傷が付きやすい、溶媒に侵されやすい、帯電してほこりを吸着する、耐熱性が不十分等の欠点があり、眼鏡レンズ、窓材等として使用するには、無機ガラス成形体に比べ実用上不十分であった。そこでプラスチック成形体に保護コートを実施することが提案されている。コートに使用されるコーティング組成物は、実に多数の種類が提案されており、例えば特開昭52-11261号公報には、無機系に近い硬い被膜を与えるものとして期待された「有機ケイ素化合物またはその加水分解物を主成分 (樹脂成分または塗膜形成成分) とするコーティング組成物」が眼鏡レンズ用として使用されている。しかし、このコーティング組成物も未だ耐擦傷性が不満足であるため、さらにこれにコロイド状に分散したシリカゾルを添加したものが提案され (例えば特開昭53-111336号公報)、これも眼鏡レンズ用として実用化されている。

【0003】 ところで、従来、プラスチック性眼鏡レンズは、大半がジエチレングリコールビスアリルカーボネートというモノマーを注型重合することによって製造されていた。このレンズは、屈折率が約1.50であり、ガラスレンズの屈折率約1.52に比べ低いことから、近視用レンズの場合、縁の厚さが厚くなるという欠点を有している。そのため近年、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートより屈折率の高いモノマーの開発が進められ、例えば、特開昭55-13747号公報、特開昭56-166214号公報、特開昭57-23611号公報、特開昭57-54901号公報、特開昭59-133211号公報、特開昭60-199016号公報、特開昭64-54021号公報等の高屈折率樹脂材料が提案されている。

【0004】このような高屈折率樹脂レンズに対して、特開昭62-151801号公報や特開昭63-275682号公報のように、Sb、Tiの金属酸化物微粒子のコロイド分散体をコーティング材料に用いる方法も提案されている。

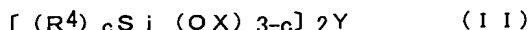
【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、シリカゾルを添加したコーティング組成物は、塗膜に干渉縞が見え、レンズの見栄えが悪いという問題点があった。また、レンズでは、塗膜の上に反射防止膜（光学干渉理論にも基づく無機酸化物薄膜の多層構造膜からなる）を形成することが多い。この場合、反射防止膜が例えば、極薄い緑色の反射色を呈するが、この反射色がレンズ表面の位置に応じて変わり、むらがあるという問題点もあった。

【0006】さらに、酸化チタンゾルを使用したコーティング組成物の場合、酸化チタンゾルのシランカップリングやその加水分解物に対する相溶性に問題があり、安定性が悪く、またこのコーティング組成物により形成したコーティング層は耐水性に劣り、紫外線照射により青色に着色するという欠点があった。



（但し、 $R^1$ 及び $R^3$ は、それぞれアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 $R^2$ は炭素数1～8のアルキル基、アルコキシアルキル基、又はアシル基であり、 $a$ 及び $b$ はそれぞれ0、1、又は2の整数であり、 $a+b$ は0、1、又は2の整数である。）及び、一般式（I）



（但し、 $R^4$ は炭素数1～5のアルキル基を示し、 $X$ は炭素数1～4のアルキル基又はアシル基を示し、 $Y$ はメチレン基又は炭素数2～20のアルキレン基を示し、 $c$ は0又は1の整数である。）で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質、

（B）成分：2～60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子（a）を核として、その表面を酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物（b）で被覆して得られた粒子（c）を含有し、且つ2～100nmの一次粒子径を有する変性金属酸化物コロイド粒子、を含有するコーティング組成物である。

【0011】第2観点として、（A）成分が、一般式（I）で表される有機ケイ素化合物、及びその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質である第1観点到記載のコーティング組成物である。

【0007】酸化アンチモンゾルを使用したコーティング組成物の場合、酸化アンチモンゾルのシランカップリングやその加水分解物に対する相溶性、安定性は良好であるが、このコーティング組成物により形成したコーティング層は屈折率が十分に高くないという問題点があった。

【0008】従って、本発明は、 $n_d = 1.54 \sim 1.70$ の中～高屈折率プラスチック成形物に対して、塗膜に干渉縞が見えず、かつ反射色にむらがない塗膜を与えるコーティング組成物及び光学部材を提供することにある。

【0009】また、本発明は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、可とう性、透明性、帯電防止性、染色性、耐熱性、耐水性、耐薬品性等に優れたプラスチック成形物用コーティング組成物及び光学部材を提供することにある。

【0010】

【問題を解決するための手段】本願発明は第1観点として、下記（A）成分及び（B）成分：

（A）成分：一般式（I）

（I）

【0012】第3観点として、（B）成分の核に用いられる金属酸化物が、Ti、Fe、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Pb、Bi及びCeから成る群から選ばれた1種又は2種以上の金属の酸化物である第1観点又は第2観点到記載のコーティング組成物である。

【0013】第4観点として、（B）成分の被覆物（b）に用いられる酸性酸化物が、酸化アンチモンである第1観点乃至第3観点的いずれか一つに記載のコーティング組成物である。

【0014】第5観点として、（B）成分の被覆物（b）がアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドである第1観点乃至第4観点的いずれか一つに記載のコーティング組成物である。

【0015】第6観点として、（B）成分の被覆物（b）がアルキルアミンからなるアルカリ成分と、O、O2～4、00のM/Sb2O5モル比（但しMはアミン分子を示す。）を有する第5観点到記載のコーティング組成物である。

【0016】第7観点として、（B）成分の被覆物（b）に更にアルキルアミン含有シリカを加えた第1観点乃至第6観点的いずれか一つに記載のコーティング組成物である。

【0017】第8観点として、金属塩、金属アルコキシド及び金属キレート化合物から成る群から選ばれる1種以上の硬化触媒を含有している第1観点乃至第7観点的いずれか一つに記載のコーティング組成物である。

【0018】第9観点として、光学基材表面に第1観点

する光学部材である。

【0020】

$$(R^1)_a (R^3)_b S i (OR^2)_{4-(a+b)}$$

( I )

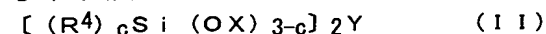
シシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルメチルジメトキシシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルメチルジエトキシシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルメチルジメトキシシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルエチルジメトキシシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシシラン、エチルトリメトキシシシラン、エチルトリエトキシシシラン、ビニルトリメトキシシシラン、ビニルトリエトキシシシラン、ビニルトリアセトキシシシラン、フェニルトリメトキシシシラン、フェニルトリエトキシシシラン、フェニルトリアセトキシシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリエトキシシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリアセトキシシシラン、3、3、3-トリフロロプロピルトリメトキシシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシシラン、 $\beta$ -シアノエチルトリエトキシシシラン、クロロメチルトリメトキシシシラン、クロロメチルトリエトキシシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシシラン、ジメチルジメトキシシシラン、フェニルメチルジメトキシシシラン、ジメチルジエトキシシシラン、フェニルメチルジエトキシシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジメトキシシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジエトキシシシラン、ジメチルジアセトキシシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシシラン、 $\gamma$ -メルカプトメチルジエトキシシシラン、メチル

[illegible]

ビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせて使用することが出来る。

【0021】また、本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分中の一般式(I)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、上記一般式(I)の有機ケイ素化合物が加水分解される事により、上記R<sup>2</sup>の一部又は全部が水素原子に置換された化合物となる。これらの一般式(I)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用する事が出来る。加水分解は、上記の有機ケイ素化合物中に、塩酸水溶液、硫酸水溶液、酢酸水溶液等の酸性水溶液を添加し攪拌することにより行われる。

【0022】本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分中の一般式(II)、



表される有機ケイ素化合物は、例えば、メチレンビスメチルジメトキシシラン、エチレンビスエチルジメトキシシラン、プロピレンビスエチルジエトキシシラン、ブチレンビスメチルジエトキシシラン等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせて使用することが出来る。

【0023】また、本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分中の一般式(II)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、上記一般式(II)の有機ケイ素化合物が加水分解される事により、上記Xの一部又は全部が水素原子に置換された化合物となる。これらの一般式(II)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することが出来る。加水分解は、上記の有機ケイ素化合物中に、塩酸水溶液、硫酸水溶液、酢酸水溶液等の酸性水溶液を添加し攪拌することにより行われる。

【0024】本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分は、一般式(I)及び一般式(II)で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物から成る群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質である。

【0025】本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分は、好ましくは一般式(I)で表される有機ケイ素化合物、及びその加水分解物から成る群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質である。特に、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>のいずれか一方がエポキシ基を有する有機基であり、R<sup>2</sup>がアルキル基であり、且つa及びbがそれぞれ0又は1であり、a+bが1又は2の条件を満たす一般式(I)の有機ケイ素化合物及びその加水分解物が好ましく、その好ましい有機ケイ素化合物の例としては、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、α-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、α-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリメトキシシ

ラン、β-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、α-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、α-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、α-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、α-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、β-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、δ-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、δ-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、α-グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、α-グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、β-グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、β-グリシドキシエチルエチルジメトキシシラン、α-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、α-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、β-グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、γ-グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルビニルジエトキシシランである。

【0026】更に、好ましくはγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン及びこれらの加水分解物であり、これらを単独で又は混合物として使用する事が出来る。また、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン又はこれらの加水分解物は、更に、一般式(I)においてa+b=0に相当する4官能の化合物を併用する事が出来る。4官能に相当する化合物の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトラtert-ブトキシシラン、テトラsec-ブトキシシラン等が挙げられる。

【0027】本願発明のコーティング組成物に使用され

る(B)成分は、2~60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子(a)を核として、その表面を酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物(b)で被覆して得られた粒子(c)を含有し、且つ2~100nmの一次粒子径を有する変性金属酸化物コロイド粒子であり、(c)を金属酸化物に換算して2~50重量%の割合で含む変性金属酸化物ゾルの形態で用いる事が好ましい。

【0028】ここで一次粒子径とは、粒子が単一粒子の状態で分散しているか、又はこれに近い状態をしているゾルを一次ゾルといい、この一次ゾル中の粒子を一次粒子と呼びそれらの粒子直径のことである。一次ゾル中の一次粒子がいくつか集合したものが二次ゾルである。本願発明で、核粒子(a)も、被覆に用いるコロイド粒子(b)も、変性された金属酸化物粒子(c)も、一次粒子径で表され、これらは(a)や(b)や(c)が凝集形態で測定された粒子径ではなく、(a)や(b)や(c)が個々に分離した時の1個の(a)や(b)や(c)の粒子の直径であり、電子顕微鏡によって測定することが出来る。

【0029】2~60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子(a)は、公知の方法、例えば、イオン交換法、解膠法、加水分解法、反応法により製造する事が出来る。上記のイオン交換法の例としては、上記金属の酸性塩を水素型イオン交換樹脂で処理する方法、あるいは上記金属の塩基性塩を水酸基型陰イオン交換樹脂で処理する方法が挙げられる。上記解膠法の例としては、上記金属の酸性塩を塩基で中和するか、あるいは上記金属の塩基性塩を酸で中和させることによって得られるゲルを洗浄した後、酸又は塩基で解膠する方法が挙げられる。上記加水分解法の例としては、上記金属のアルコキシドを加水分解する方法、あるいは上記金属の塩基性塩を加熱下加水分解した後、不要の酸を除去する方法が挙げられる。上記反応法の例としては、上記金属の粉末と酸とを反応させる方法が挙げられる。(B)成分の核に用いられる金属酸化物は、Ti、Fe、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Pb、Bi及びCeから成る群から選ばれた1種又は2種以上の金属の酸化物である。この金属酸化物のコロイド粒子(a)は原子価2~6の金属の酸化物であり、それら金属の酸化物の形態として例えばTiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、ZnO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>3</sub>、PbO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が例示する事が出来る。そしてこれらの金属酸化物は単独で用いる事も、組み合わせて用いる事もできる。組み合わせとしては、上記金属酸化物を数種類混合する方法や、上記金属酸化物を複合化させる方法、又は上記金属酸化物を原子レベルで固溶体化する方法が挙げられる。例えば、SnO<sub>2</sub>粒子とWO<sub>3</sub>粒子がその界面で化学的な結合を生じて複合

化されたSnO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>複合コロイド粒子、SnO<sub>2</sub>粒子とZrO<sub>2</sub>粒子がその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合コロイド粒子、TiO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>とSnO<sub>2</sub>が原子レベルで固溶体を形成して得られたTiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>複合コロイド粒子が挙げられる。上記の核に用いる金属の酸化物は、金属成分の組み合わせにより化合物として用いる事もでき、例えばZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、InSbO<sub>4</sub>、ZnSnO<sub>3</sub>が挙げられる。

【0030】本願発明では、(B)成分として金属酸化物のコロイド粒子(a)を核として、その表面を酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物(b)で被覆して得られた粒子(c)を得る。その被覆物(b)に用いられる酸性酸化物は、酸化アンチモンが用いられる。

【0031】この被覆物(b)は、アルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドを好ましく用いる事が出来る。

【0032】上記のアルカリ含有五酸化アンチモンコロイドは下記に示す方法(酸化法、酸分解法等)で得ることができる。酸分解法の例としてはアンチモン酸アルカリを無機酸と反応させた後にアミンで解膠する方法(特開昭60-41536号、特開昭61-227918号)、酸化法の例とアミンやアルカリ金属の共存下で三酸化アンチモンを過酸化水素で酸化する方法(特公昭57-11848号、特開昭59-232921号)や三酸化アンチモンを過酸化水素で酸化した後、アミンやアルカリ金属を添加する方法で得ることができる。

【0033】上記のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドのアルカリ成分の例としてはアルカリ金属、アンモニウム、第四級アンモニウム又は水溶性のアミンが挙げられる。これらの好ましい例としてはNa、K及びNH<sub>3</sub>、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、n-プロピルアミン、ジイソブチルアミン等のアルキルアミン、ベンジルアミン等のアラルキルアミン、ピペリジン等の脂環式アミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンが挙げられる。特にアルカリ金属としてはカリウム、有機塩基としてはジイソプロピルアミンが好ましい。上記、アルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド中のアルカリ成分と五酸化アンチモンのモル比はM/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が0.02~4.00が好ましく、これより少ないと得られたコロイドの安定性が乏しくなり、また多すぎるとこのようなゾルを用いて得られる乾燥塗膜の耐水性が低くなり実用上好ましくない。

【0034】アルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド粒子は、微小な五酸化アンチモンのコロイド粒子であり、その粒子径は電子顕微鏡観察により一次粒子径が1~20nm程度であった。アルカリ成分としてジイソプロピルアミン等のアミン塩が好ましく、アミン/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比は0.02~4.00である。

【0035】上記の被覆物(b)には、アルカリ成分含

有五酸化アンチモンコロイド粒子に、更にアルキルアミン含有シリカ粒子を加える事が出来る。

【0036】本願発明の変性金属酸化物ゾルの製造は第1方法として、核としての金属酸化物のコロイド粒子(a)を含有する水性ゾルと、被覆物(b)を含有する水性ゾルとを、その金属酸化物に換算した(b)/

(a)の重量割合で0.01~1に混合した後、その水性媒体を加熱する方法である。例えば、金属酸化物のコロイド粒子(a)を含有する水性ゾルと、アルキルアミンをアルカリ成分として含有する五酸化アンチモンコロイド粒子(b)を含有するゾルとを上記割合で混合し、水性媒体を加熱する事により、コロイド粒子(a)を核としてその表面をアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド粒子(b)で被覆した粒子(c)からなる変性金属酸化物ゾルが得られる。

【0037】また、上記製造の第2方法として、核としての金属酸化物のコロイド粒子(a)を含有する水性ゾルと、被覆物(b)として水溶性アンチモン酸アルカリ塩の水溶液とを、その金属酸化物に換算した(b)/

(a)の重量割合で0.01~1に混合した後、その水性媒体を加熱し、陽イオン交換を行う方法である。この第2方法に用いられる水溶性アンチモン酸アルカリ塩の水溶液は、アンチモン酸カリウムの水溶液が好ましく用いられる。例えば、金属酸化物のコロイド粒子(a)を含有する水性ゾルと、被覆物(b)としてアンチモン酸カリウム水溶液とを混合し、加熱し、その後イオン交換を行い、アルキルアミン等のアルカリ成分で安定化させる事により、コロイド粒子(a)の表面にアルカリ成分含有五酸化アンチモンのコロイド粒子(b)が被覆された構造を有する粒子(c)からなる変性金属酸化物ゾルが得られる。

【0038】また、上記第1又は第2の方法において、核となる金属酸化物のコロイド粒子(a)が酸性ゾルの場合は、被覆物(b)であるアルキルアミンをアルカリ成分として含有する五酸化アンチモンコロイド粒子または水溶性のアンチモン酸アルカリ塩とを、その金属酸化物に換算した(b)/(a)の重量割合で0.01~1に混合した後、その水性媒体の陰イオン交換を行い、得られたコロイド粒子を(a')として、更に上記第1方法では(a')を含有する水性媒体を加熱する操作を、上記第2方法では(a')を含有する水性媒体を加熱し陽イオン交換する操作を行う事により、変性金属酸化物ゾルを得ることも出来る。

【0039】この混合は0~100℃の温度、好ましくは室温から60℃で行う事が出来る。そして、加熱はオートクレーブを用い100℃以上で行うことも可能であるが、好ましくは70~95℃で行われる。

【0040】この混合によって得られるべき変性されたコロイド粒子(c)のゾルが、(a)成分の金属酸化物と(b)被覆成分の酸化物換算の合計が2~40重量%

含有するように上記混合に用いられる両成分の濃度を上記混合前に選定してから混合することが好ましい。

【0041】(B)成分に用いられる変性金属酸化物ゾルは、本願発明の目的が達成される限り、他の任意の成分を含有することができる。特にオキシカルボン酸類を全金属酸化物の合計量に対し約30重量%以下に含有させると分散性等の性能が更に改良されたコロイドが得られる。用いられるオキシカルボン酸の例としては、乳酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、リンゴ酸、グリコール酸等が挙げられる。また、アルカリ成分を含有する事ができ、例えば、Li、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属水酸化物、NH<sub>4</sub>、エチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン等のアルキルアミン；ベンジルアミン等のアラルキルアミン；ピペリジン等の脂環式アミン；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンである。これらは2種以上を混合して含有することができる。また上記の酸性成分と併用することができる。これらを全金属酸化物の合計量に対し約30重量%以下に含有させることができる。

【0042】ゾル濃度を更に高めたいときには、最大約50重量%まで常法、例えば蒸発法、限外濾過法等により濃縮することができる。またこのゾルのpHを調整したい時には、濃縮後に、前記アルカリ金属、有機塩基(アミン)、オキシカルボン酸等をゾルに加えることによって行うことができる。特に、金属酸化物の合計濃度が10~40重量%であるゾルは実用的に好ましい。

【0043】上記混合によって得られた(B)成分に用いられる変性された金属酸化物コロイドが水性ゾルであるときは、この水性ゾルの水媒体を親水性有機溶媒で置換することによりオルガノゾルが得られる。この置換は、蒸留法、限外濾過法等通常の方法により行うことができる。この親水性有機溶媒の例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ジメチルホルムアミド、N、N'-ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類；N-メチル-2-ピロリドン等の環状アミド類；エチルセロソルブ、エチレングリコール等のグリコール類等が挙げられる。

【0044】本発明のコーティング組成物は、有機ケイ素化合物100重量部に対して、2~60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子(a)を核として、その表面を酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物(b)で被覆して得られた粒子(c)を含有し、且つ2~100nmの一次粒子径を有する変性金属酸化物コロイド粒子1~500重量部を含有する事が適切である。変性された金属酸化物ゾルが、1重量部未満では硬化膜の屈折率が低くなり、基材への応用範囲が著しく限定される。また、500重量部を越えると硬化膜と基板との間にクラック等が生じやすくなり、さらに透明性の低下をきたす可能性が大きくなるためである。

【0045】本発明のコーティング組成物には、反応を促進するために硬化剤を、種々の基板となるレンズとの屈折率を合わせるために微粒子状金属酸化物を、また、塗布時におけるぬれ性を向上させ、硬化膜の平滑性を向上させる目的で各種の界面活性剤を含有させることができる。さらに、紫外線吸収剤、酸化防止剤等も硬化膜の物性に影響を与えない限り添加することが可能である。

【0046】前期硬化剤の例としては、アリルアミン、エチルアミン等のアミン類、またルイス酸やルイス塩基を含む各種酸や塩基、例えば有機カルボン酸、クロム酸、次亜塩素酸、ほう酸、過塩素酸、臭素酸、亜セレン酸、チオ硫酸、オルトケイ酸、チオシアン酸、亜硝酸、アルミン酸、炭酸などを有する塩または金属塩、さらにアルミニウム、ジルコニウム、チタニウムを有する金属アルコキシドまたはこれらの金属キレート化合物があげられる。

【0047】また、前記微粒子状金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化セリウムなどの微粒子があげられる。

【0048】本発明のコーティング組成物は基材状に塗布硬化して硬化膜とすることができる。そして、本願発明では、更上記コーティング組成物からなる硬化膜、衝撃吸収膜、及び反射防止膜を積層した膜を表面に有する光学部材を得ることができる。コーティング組成物の硬化は、熱風乾燥または活性エネルギー線照射によって行い、硬化条件としては、70～200℃の熱風中で行うことがよく、特に好ましくは90～150℃が好ましい。なお、活性エネルギー線としては遠赤外線があり、熱による損傷を低く抑えることができる。

【0049】本発明のコーティング組成物よりなる硬化膜を基材状に形成する方法としては、上述したコーティング組成物を基材に塗布する方法があげられる。塗布手段としてはディッピング法、スピン法、スプレー法等通常行われる方法が適用できるが、面積度の面からディッピング法、スピン法が特に好ましい。

【0050】さらに上述したコーティング組成物を基材に塗布する前に、酸、アルカリ、各種有機溶媒による化学処理、プラズマ、紫外線等による物理的処理、各種洗剤を用いる洗剤処理、さらには、各種樹脂を用いたプライマー処理を用いることによって基材と硬化膜との密着性等を向上させることができる。

【0051】また、本発明のコーティング組成物からなる、硬化膜の上に設けられる無機酸化物の蒸着膜からなる反射防止膜は、特に限定されず、従来より知られている無機酸化物の蒸着膜からなる単層、多層の反射防止膜を使用できる。その反射防止膜の例としては、例えば特開平2-262104号公報、特開昭56-116003号公報に開示されている反射防止膜などがあげられる。

【0052】衝撃吸収膜は耐衝撃性を向上させる。この衝撃吸収膜はポリアクリル酸系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリビニールアルコール系樹脂等で構成される。

【0053】また、本発明のコーティング組成物よりなる硬化膜は高屈折率膜として反射膜に使用でき、さらに、防曇、フォトクロミック、防汚等の機能成分を加えることにより、多機能膜として使用することもできる。

【0054】本発明のコーティング組成物よりなる硬化膜を有する光学部材は、眼鏡レンズのほか、カメラ用レンズ、自動車の窓ガラス、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどに付設する光学フィルターなどに使用することができる。

【0055】

【実施例】参考例1

この例では、本発明に用いられるアルキルアミン含有五酸化アンチモンで表面被覆された酸化チタン—酸化スズ—酸化ジルコニウム複合ゾルが調製された。

【0056】a. 核としての金属酸化物コロイド粒子の製造

(酸化チタン—酸化第二スズ—酸化ジルコニウム複合ゾルの調製)

a-1

(a) 工程：四塩化チタン( $TiO_2$ として27.2重量%、Clとして32.0重量%を含有する。住友シックス(株)製)587.5g( $TiO_2$ として159.8gを含有する。)とオキシ塩化ジルコニウム35.65g( $ZrO_2$ として24.6gを含有する。)、水708.55gを3リットルのジャケット付きガラス製セパラブルフラスコにとり塩化チタンとオキシ塩化ジルコニウム混合水溶液1331.7g( $TiO_2$ として12.0重量%、 $ZrO_2$ として1.85重量%を含有する。)を作成した。この水溶液をガラス製攪拌棒で攪拌しながら60℃まで加温した後、冷却しながら35%過酸化水素水(工業用)738.0gと金属スズ粉末(山石金属(株)製AT-Sn、No.200)448.4gを添加した。

【0057】過酸化水素水と金属スズの添加ははじめに金属スズを24.9g、次いで過酸化水素水41.0gを徐々に加え、反応が終了するのを待って(5～10分)金属スズと過酸化水素水の添加を繰り返す方法で17回分割添加し、最後だけ過酸化水素水41.0gを次いで金属スズを25.1gを添加し、トータル18回の分割添加で行った。反応は発熱反応のため金属スズの添加により80～85℃になり反応が終了すると冷却のために60～70℃に低下した。従って反応温度は60～85℃であった。添加時の金属スズと過酸化水素水の割合は $H_2O_2/Sn$ モル比で2.0であった。金属スズと過酸化水素水の添加に要した時間は1.0時間であった。尚、反応により水が蒸発するので適量の補充を行った。反応終了後、淡黄色透明な塩基性塩化チタン—ジル



コニウムスズ複合塩水溶液2266gを得た。得られた塩基性塩化チタン-ジルコニウムスズ複合塩水溶液中の酸化チタン濃度は7.10重量%、酸化ジルコニウム濃度は1.10重量%、酸化スズ濃度は25.20重量%、Zr/Tiモル比は0.1で、Ti/(Zr+Sn)モル比0.5であった。また(Ti+Zr+Sn)/Clモル比は1.06であった。

(b)工程：(a)工程で得られた塩基性塩化チタン-ジルコニウムスズ複合塩水溶液2266gに、水12810gを添加し、TiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub>で5重量%の水溶液とした。この水溶液を95~98℃で12時間加水分解を行い、一次粒子径4~8nmの酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体を得た。

(c)工程：(b)工程で得た酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリーを限外濾過装置にて水約20リットルを用いて濃縮→注水→濃縮を繰り返し、過剰な電解質を洗浄除去、解膠させ、酸性の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性ゾル14780.4gを得た。

(d)工程：(c)工程で得た水性ゾル5647gにジソプロピルアミンを5.1g、ジソプロピルアミン2.7gを添加した後、水酸基型陰イオン交換樹脂(アンバーライト410)を充填したカラムに室温で通液することにより酸化チタン-酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合水性ゾル(希薄液)6963gを得た。このゾルは全金属酸化物4.05重量%、pH9.47で、白濁傾向を示すが、ついで80℃で1hr加熱熟成することによって透明性の良いゾルを6950g得た。

#### 【0058】b. 被覆物の調製

(アルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドの調整)  
b-1

500ミリリットルの4つ口フラスコに三酸化アンチモン(広東三国製、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として99.5%を含有する。)を52.6g、純水444gおよびジソプロピルアミン40.2gを添加し、スターラー攪拌下で70℃に昇温後、35%過酸化水素を53g徐々に添加した。反応終了後、ガラス濾紙(ADVANTEC製GA-100)にて濾過した。濃度はSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として9.8重量%、ジソプロピルアミンとして6.8重量%、ジソプロピルアミン/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比は2.2、透過型電子顕微鏡による観測で一次粒子径は、1~10nmであった。

(アルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドの調整)  
b-2

500ミリリットルの4つ口フラスコに三酸化アンチモン(広東三国製、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として99.5%を含有する。)を87.6g、純水460gおよび水酸化カリウム(小宗化学製、試薬一級)39.2gを添加し、スターラー攪拌下で70℃に昇温後、35%過酸化水素を6

3.2g徐々に添加した。反応終了後、ガラス濾紙(ADVANTEC製GA-100)にて濾過した。濃度はSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として15重量%、水酸化カリウムとして5.6重量%、K<sub>2</sub>O/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比は1.0であった。

【0059】得られたアンチモン酸カリウムの水溶液を2.5重量%に希釈し、カチオン型イオン交換樹脂を充填したカラムに通液した。イオン交換後のアンチモン酸の溶液にジソプロピルアミンを攪拌下で39.5g添加し、アルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド溶液を得た。濃度はSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として2.2重量%、ジソプロピルアミンとして0.9重量%、ジソプロピルアミン/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比は1.3、透過型電子顕微鏡による観測で一次粒子径は、1~10nmであった。

(アルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドの調整)  
b-3

500ミリリットルの4つ口フラスコに三酸化アンチモン(広東三国製、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として99.5%を含有する。)を56.9g、純水313gおよび85%リン酸15.3gを添加(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として0.15重量比)し、スターラー攪拌下で70℃に昇温後、35%過酸化水素を77.8g徐々に添加した。反応終了後、ガラス濾紙(ADVANTEC製GA-100)にて濾過した。濃度はSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>で13.2重量%、リン酸0.14重量%であった。得られた極微小アンチモンゾルに更にジソプロピルアミンを15.8g添加し、リン酸-アミン含有の極微小アンチモンゾルを得た。濃度はSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として13.2重量%、リン酸として2.0重量%、ジソプロピルアミンとして3.3重量%であった。ジソプロピルアミン/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比は0.80、透過型電子顕微鏡による観測で一次粒子径は、3~12nmであった。

(変性金属酸化物コロイドの調整)

#### 参考例1

a-1の(d)工程で得た水性ゾルにb-1で調整したアミン成分含有五酸化アンチモンコロイドを282gを攪拌下で添加し、その金属酸化物に換算した(b)/(a)の重量割合で0.1に混合した後90℃で3時間加熱熟成した。

【0060】得られた変性された酸化チタン-酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合水性ゾル(希薄液)を分画分子量5万の限外ろ過膜の濾過装置により室温で濃縮し、高濃度の変性された酸化チタン-酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合水性ゾルを2655g得た。このゾルは比重1.106、pH8.93、粘度6.5cP、金属酸化物に換算した濃度は11.3重量%で安定であった。上記高濃度の変性された酸化チタン-酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合水性ゾル885gをロータリーエバポレーターにて減圧下、液温30℃以下でメタノール7リットルを少しずつ加えながら水を留去す

ることにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化チタン-酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合メタノールゾル333.3gを得た。このゾルは比重1.092、pH7.60（水との等重量混合物）、粘度3.4c.p.、金属酸化物に換算した濃度は30重量%、水分0.65重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は5~15nmであった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は1.92であった。

#### 【0061】参考例2

金属酸化物に換算した(b)/(a)の重量割合が0.1に混合される様に、参考例1のb-1成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドを、b-2成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド1272gに変更した以外は参考例1と同様に行った。

【0062】得られた変性された高濃度の酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合水性ゾルは比重1.108、pH8.24、粘度6.0c.p.、金属酸化物に換算した濃度は12.5重量%で安定であった。上記の高濃度の変性された酸化チタン-酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合水性ゾル800gをロータリーエバポレーターにて減圧下、液温30℃以下でメタノール7リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化チタン-酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合メタノールゾル333.3gを得た。このゾルは比重1.084、pH7.72（水との等重量混合物）、粘度4.7c.p.、金属酸化物に換算した濃度は30重量%、水分0.70重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は5~15nmであった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は1.87であった。

#### 【0063】参考例3

金属酸化物に換算した(b)/(a)の重量割合が0.1に混合される様に、参考例1のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドを、b-3工程で調整したアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド213gに変更した以外は参考例1と同様に行った。

【0064】得られた変性された高濃度の変性された酸化チタン-酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合水性ゾルは比重1.092、pH7.80、粘度3.1c.p.、金属酸化物に換算した濃度は9.9重量%で安定であった。

【0065】上記の高濃度の変性された酸化チタン-酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合水性ゾル1010gをロータリーエバポレーターにて減圧下、液温30℃以下でメタノール7リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換し

た変性された酸化チタン-酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合メタノールゾル333.3gを得た。このゾルは比重1.096、pH7.69（水との等重量混合物）、粘度4.3c.p.、金属酸化物に換算した濃度は30重量%、水分0.66重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は5~15nmであった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は1.87であった。

#### 【0066】比較参考例1

この例では、本発明の比較例に用いられる酸化チタンメタノールゾルが調製された。

【0067】四塩化チタン(TiO<sub>2</sub>27.2重量%、Cl32.0重量%、住友シチックス(株)製)587.5g(TiO<sub>2</sub>159.8g)と水2608.5gを3Lのジャケット付きガラス製セパラブルフラスコにとり塩化チタン水溶液3196g(TiO<sub>2</sub>5.0重量%)を作成した。この水溶液に28%アンモニア水50gをガラス製攪拌棒で攪拌しながら添加した後、この水溶液を95℃で10時間加水分解を行い、一次粒子径4~8nmの酸化チタンコロイドの凝集体を得た。

【0068】この酸化チタンコロイドの凝集体スラリーを5B濾紙を用いて吸引濾過を行い、次いで水約40リットルを用いて注水洗浄し、過剰な電解質を除去し、酸化チタンのウェットケーキ620gを得た。得られたウェットケーキを水2576gに分散させた後、イソプロピルアミン8.0gを添加し、アルカリ性とした後、陰イオン交換樹脂(アンバーライトIRA-410、オルガノ(株)製)200mlを詰めたカラムに通液し、アルカリ性の酸化チタン水性ゾル3890gを得た。このゾルをロータリーエバポレーターにて減圧下、濃縮を行ない、アルカリ性酸化チタン水性濃縮ゾル1070gを得た。得られたゾルに攪拌下、酒石酸12.1g、ジイソプロピルアミン26.1gを添加した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、メタノール25リットルを徐々に添加しながら水を留去する方法で水媒体をメタノールに置換させ、酸化チタンメタノールゾル775.2gを作成した。得られたメタノールゾルは比重0.970、粘度4.5mPa·s、PH(1+1)8.98、電導度1600μs/cm、TiO<sub>2</sub>20.2重量%、水分3.4重量%であった。

#### 【0069】(コーティング液の作製)

##### 実施例1

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述したA成分に該当するγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン105.3重量部を加え、攪拌しながら0.01規定の塩酸36.8重量部を3時間で滴下した。滴下終了後、0.5時間攪拌を行い、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに前述の参考例1で得たアルキルアミン含有五

酸化アンチモンで被覆された変性酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾル（全金属酸化物に換算して30.5重量%を含有する）397.8重量部、ブチルセロソルブ65重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート4.2重量部を前述したγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物142.1重量部に加え、十分に攪拌した後、ろ過を行ってコーティング液を作製した。

（硬化膜の形成）市販の屈折率 $n_D=1.59$ のポリカーボネートの板を用意し、これにスピンコート法で上記のコーティング組成物を塗布し、120℃で2時間加熱処理をして、塗膜を硬化させた。評価結果を表1に示した。

#### 【0070】実施例2

実施例1に用いた参考例1のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変性酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾルの代わりに参考例2のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変性酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾル（全金属酸化物に換算して30.5重量%を含有する）397.8重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。評価結果を表1に示した。

#### 【0071】実施例3

実施例1に用いた参考例1のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変性酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾルの代わりに、参考例3のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変性酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾル（全金属酸化物に換算して30.5重量%を含有する）397.8重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。評価結果は表1に示した。

#### 【0072】実施例4

実施例1に用いたA成分に該当するγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりに、同じA成分に該当するテトラエトキシシラン22.3重量部およびγ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン77.9重量部、硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート2.6重量部、過塩素酸アンモニウム0.5重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。評価結果を表1に示した。

#### 【0073】実施例5

A成分に該当するγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりに、A成分に該当するγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン74.2重量部およびγ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン31.1重量部を用いた以外は実施例2と同様に行った。評価結果を表1に示した。

#### 【0074】実施例6

A成分に該当するγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりに、A成分に該当するγ-グリシドキ

シプロピルトリメトキシシラン74.2重量部およびγ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン31.1重量部を用いた以外は実施例3と同様に行った。評価結果を表1に示した。

#### 【0075】比較例1

実施例1で用いたゾルの代わりに、比較参考例1で作製した酸化チタンメタノールゾル（ $TiO_2$ として20.2重量%を含有する。）を643.6重量部用いた以外はすべて実施例1と同様に行った。評価結果を表1に示した。

#### 【0076】比較例2

実施例1で用いたゾルの代わりに、特開平3-217230号公報に開示されている酸化タングステン-酸化第二スズ複合体微粒子で被覆された酸化スズメタノールゾル（ $SnO_2+WO_3$ として30.0重量%を含有する。）を433.3重量部用いた以外はすべて実施例1と同様に行った。評価結果は表1に示した。

#### 【0077】比較例3

実施例1で用いたゾルの代わりに、特開平10-310429号公報に開示されている酸化チタン-酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合酸化コロイドメタノールゾル（ $TiO_2+SnO_2+ZrO_2$ として30.0重量%を含有する。）を433.3重量部用いた以外はすべて実施例1と同様に行った。評価結果を表1に示した。

#### 【0078】比較例4

実施例1で用いたゾルの代わりに、コロイダルシリカ（メタノールゾル、固形分20%、平均粒子径15nm）を650.0重量部用いた以外はすべて実施例1と同様に行った。評価結果は表1に示した。

【0079】なお、本実施例および比較例で得られた、硬化膜を有する光学部材は、以下に示す測定方法により諸物性を測定した。

#### 【0080】（1）耐擦傷性試験

スチールウール#0000で硬化膜表面を擦って傷の付きにくさを目視で判断した。判断基準は傷の付き難い順に、 $A>B>C$ のように評価した。

#### 【0081】（2）干渉縞の有無

蛍光灯下で硬化膜を有する光学部材を目視で判断した。判断基準は次の通りである。干渉縞の発生がほとんど無いものがAであり、以下B、Cの順に発生し易くなった。

#### 【0082】（3）密着性試験

硬化膜に1mm間隔で、100目クロスカットし、このクロスカットした所に粘着テープ（商品名“セロテープ”ニチバン（株）製品）と強く貼り付けた後、粘着テープを急速に剥がし、粘着テープを剥がした後の硬化膜の剥離の有無を調べた。

#### 【0083】（4）耐温水性試験

80℃の温水に光学部材を2時間浸漬し、前述した同様の密着性試験を行った。

## 【0084】(5) 透明性試験

暗室内、蛍光灯下で硬化膜にくもりがあるかどうか目視で調べた。判断基準は次の通りである。くもりの発生がほとんど無いものがAであり、以下B、Cの順に発生し易くなった。

## 【0085】(6) 耐候性試験

得られた光学部材を1ヶ月間屋外暴露を行い、暴露後の光学部材の外観の変化を目視で判断した。

## 【0086】

## 【表1】

表1

	耐擦傷性	干渉縞	密着性	耐温水性	透明性	耐候性
実施例1	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例2	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例3	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例4	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例5	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例6	A	A	良好	良好	A	異常なし
比較例1	B	A	良好	剥離	B	青変
比較例2	B	A	良好	一部剥離	A	僅か黄変
比較例3	A~B	A	良好	良好	A~B	異常なし
比較例4	A	C	良好	良好	A	異常なし

本願発明の実施例1~6は、耐擦傷性、干渉縞、密着性、耐温水性、透明性、及び耐候性に優れるものであった。しかし、比較例1、2は耐擦傷性、耐温水性、透明性、及び耐候性において十分なものとは言えず、比較例4では干渉縞の発生が見られ好ましくなかった。また、比較例3は実用上、特に遜色ない結果であったが、実施例1~6に比べ僅かに及ばなかった。

## 【0087】

【発明の効果】本発明のコーティング組成物によって得られる硬化膜は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐光性、耐候性や、特に耐水性の向上したコーティング層となる。さらにこのコーティング層の上

に形成される反射防止膜（無機酸化物やフッ化物など）、金属蒸着膜などとの接着性も良好である。

【0088】本発明の光学部材は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐光性、耐候性や、特に耐水性に優れたものであり、しかも屈折率が1.54以上の高屈折率の部材に塗工しても干渉縞の見られない高透明性で外観良好の光学部材となる。

【0089】本発明のコーティング組成物よりなる硬化膜を有する光学部材は、眼鏡レンズのほか、カメラ用レンズ、自動車の窓ガラス、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどに付設する光学フィルターなどに使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G02B 1/10

識別記号

F I

G02B 1/10

テマコード (参考)

Z